

# Darstellung und Eigenschaften von *cyclo*-Nonaschwefeloxid ( $S_9O$ ) und von *cyclo*-Dekaschwefeloxid ( $S_{10}O$ ) [1]

Preparation and Properties of *cyclo*-Nonasulfuroxide ( $S_9O$ ) and of *cyclo*-Decasulfuroxide ( $S_{10}O$ ) [1]

Ralf Steudel\*, Torsten Sandow und Jürgen Steidel

Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Sekr. C 2,  
Technische Universität Berlin, D-1000 Berlin 12

Z. Naturforsch. **40b**, 594–600 (1985); eingegangen am 5. November 1984

Sulfur Rings, Sulfur Oxides, Raman Spectra

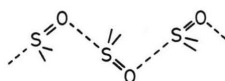
The homocyclic oxides  $S_9O$  (m.p. 33 °C, dec.) and  $S_{10}O$  (m.p. 51 °C, dec.) have been prepared by oxidation of the corresponding sulfur rings  $S_9$  and  $S_{10}$ , respectively, by trifluoroperoxy acetic acid (molar ratio 1:2–3) in a carbon disulfide/methylene chloride mixture. According to infrared and Raman spectra, both compounds contain an exocyclic oxygen atom.  $S_9O$  and  $S_{10}O$  decompose at 25 °C to give  $SO_2$  and a polysulfuroxide  $S_nO$  with  $n > 10$  but both can be stored at –78 °C without decomposition. The SS bond distances are discussed on the basis of the Raman spectra.

In addition, the Raman spectrum of solid  $S_9$  has been recorded for the first time. It shows that  $S_9$  crystallizes as two allotropes ( $\alpha$ - and  $\beta$ - $S_9$ ) both consisting of cyclic molecules of either  $C_1$  or  $C_2$  symmetry with bond distances of between 203 and 209 pm.

## 1. Einleitung

In den vergangenen zehn Jahren wurden durch Oxidation von Schwefelringen  $S_n$  mit Trifluoroperoxoessigsäure die homocyclischen Oxide  $S_6O$  [2],  $S_7O$  [3],  $S_7O_2$  [4] und  $S_8O$  [5, 6] hergestellt, die alle den Sauerstoff in Form von Sulfoxidgruppen  $-S-\overset{O}{\underset{|}{S}}-$  enthalten. Röntgenstrukturanalysen von  $S_7O$  [7] und  $S_8O$  [8] zeigten, daß zwar die Konformationen der Ringe  $S_7$  bzw.  $S_8$  in den Oxiden den in den reinen Schwefelringen gleichen, die SS-Kernabstände werden aber durch das jeweilige Sauerstoffatom stark verändert, und zwar werden die zum O-Atom benachbarten SS-Bindungen aufgeweitet (um ca. 7%), während sich die nächstbenachbarten verkürzen (um ca. 2,5%). Dadurch sind alle Oxide  $S_nO$  thermisch instabil. Bei der thermischen Zersetzung im festen Zustand entstehen  $SO_2$  und Elementarschwefel (teils als  $S_8$ , teils als polymerer  $S_\mu$ ).

Die wahrscheinlich bimolekulare Zersetzungsreaktion wird dadurch begünstigt, daß – zumindest bei  $S_7O$  und  $S_8O$  – die SO-Gruppen in der Kristallstruktur Zick-Zack-Ketten bilden, wodurch sich in einfacher Weise  $SO_2$  bilden kann:



\* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. R. Steudel.  
Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, D-7400 Tübingen  
0340–5087/85/0500–0594/\$ 01.00/0

Wir haben daher versucht, durch Verwendung größerer Schwefelringe diese Zersetzungsreaktion zu unterdrücken, indem die SO-Gruppen gleichsam mit mehr Schwefel „verdünnt“ werden, um die intermolekulare  $SO \cdots SO$ -Wechselwirkung zu unterdrücken. Wegen ihrer geringen Löslichkeit selbst in  $CS_2$  ist die Oxidation der leicht darstellbaren Verbindungen  $S_{12}$ ,  $S_{18}$  und  $S_{20}$  schwierig, da eventuell entstandene Oxide noch schlechter in  $CS_2$  löslich und daher kaum noch von Ausgangs- und Nebenprodukten abzutrennen sind.  $S_{11}$  und  $S_{13}$  andererseits sind schwierig in größerer Menge herzustellen, so daß für eine Oxidation in erster Linie  $S_9$  und  $S_{10}$  in Frage kamen. Beide Schwefelringe sind gut in  $CS_2$  löslich [9, 10]. Von  $S_9$  sind bisher nur sehr wenige Eigenschaften bekannt [9], während für  $S_{10}$  mehrere Darstellungsverfahren [10, 11] existieren und sowohl die Molekül- und Kristallstruktur als auch die Infrarot- und Raman-Spektren beschrieben wurden [12]. Neben der Darstellung von  $S_9O$  und  $S_{10}O$  wurde daher im Rahmen dieser Arbeit auch eine weitergehende Charakterisierung von  $S_9$  selbst angestrebt.

## 2. Raman-Spektrum von $S_9$

Da es uns trotz intensiver Bemühungen nicht gelungen ist,  $S_9$  in Form von Einkristallen für eine Röntgenstrukturanalyse zu erhalten, wurde versucht, aus dem Raman-Spektrum Informationen über die Molekülstruktur (Symmetrie und SS-Kernabstände) zu erhalten. Dazu wurde  $S_9$  nach der Lite-

Tab. I. Raman-Spektren von  $\alpha$ -S<sub>9</sub> und  $\beta$ -S<sub>9</sub> (Probentemperatur  $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; Wellenzahlen in  $\text{cm}^{-1}$ ; relative Intensitäten in Klammern; sh = Schulter).

Valenzschwingungen		Deformations- u. Gitterschwingungen			
$\alpha$ -S <sub>9</sub>	$\beta$ -S <sub>9</sub>	$\alpha$ -S <sub>9</sub>	$\beta$ -S <sub>9</sub>	$\alpha$ -S <sub>9</sub>	$\beta$ -S <sub>9</sub>
485(10)	483(11)	297(13)	300(12)	117(31)	114(76)
477(16)	476(20)	256(12)	251(sh)	111(sh)	
463(sh)	460(93)	245(23)	248(36)	104(58)	104(sh)
454(100)	454(100)	222(26)	224(32)	100(sh)	84(100)
442(sh)	440(sh)	215(31)	218(23)	78(67)	71(37)
436(49)	437(68)	188(90)	181(88)	57(50)	61(46)
416(11)	414(18)	181(sh)		46(33)	59(sh)
		161(37)	167(27)	43(sh)	47(38)
		155(28)	153(15)	41(sh)	44(sh)
		151(sh)		27(35)	33(53)

raturvorschrift [9] aus  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiS}_5$  und  $\text{S}_4\text{Cl}_2$  dargestellt (s. Experimentelles) und durch zweimaliges Umkristallisieren aus Toluol in Form kleiner, intensiv gelber nadelförmiger Kristalle vom „Schmelzpunkt“  $65\text{--}70\text{ }^{\circ}\text{C}$  (Zersetzung) gewonnen. Wegen der Lichtempfindlichkeit wurde nur das Raman-Spektrum von festem S<sub>9</sub> aufgenommen, und zwar bei  $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$  und unter Verwendung der roten Linie eines Krypton-Ionenlasers ( $647,1\text{ nm}$ ). Beim Vergleich einer großen Zahl solcher Spektren, die von verschiedenen S<sub>9</sub>-Proben aus unterschiedlichen Ansätzen und unter Verwendung verschiedener Lösungsmittel für die Umkristallisation erhalten wurden, ergab sich, daß S<sub>9</sub> in zwei verschiedenen Modifikationen ( $\alpha$  und  $\beta$ ) kristallisiert, deren Spektren zwar ähnlich, aber nicht identisch sind (s. Tab. I). Obwohl gelegentlich reines  $\alpha$ -S<sub>9</sub> bzw.  $\beta$ -S<sub>9</sub> auskristallisierte, wurden oft auch Mischungen der beiden Formen erhalten, und die reproduzierbare Darstellung von  $\alpha$ - oder  $\beta$ -S<sub>9</sub> ist schwierig. Ähnliche Beobachtungen sind auch im Falle von S<sub>7</sub> gemacht worden, das in vier verschiedenen Formen kristallisiert [13, 14].

Aufbauend auf den Erfahrungen mit den Raman-Spektren anderer Schwefelringe [15, 16] können die Spektren von  $\alpha$ - und  $\beta$ -S<sub>9</sub> wie folgt interpretiert werden:

a) Die neun möglichen SS-Valenzschwingungen führen bei beiden Modifikationen zu je sieben Raman-Linien im Bereich von  $490$  bis  $410\text{ cm}^{-1}$ , wobei sich die Wellenzahlen äquivalenter Signale nur sehr wenig unterscheiden. Diese Ähnlichkeit deutet darauf hin, daß die beiden allotropen Formen unterschiedliche Kristallstrukturen, aber nahezu identische Moleküle aufweisen; vgl. hierzu die Spektren der Paare  $\alpha$ -S<sub>8</sub>/ $\beta$ -S<sub>8</sub> [17, 18] und  $\gamma$ -S<sub>7</sub>/ $\delta$ -S<sub>7</sub> [13, 14].

b) Die Bereiche  $310\text{--}410$  und  $490\text{--}600\text{ cm}^{-1}$  sind frei von Raman-Linien. Daher kann das S<sub>9</sub>-Molekül – anders als etwa S<sub>7</sub> [13] – keine besonders langen oder kurzen SS-Bindungen enthalten. Zwischen dem Kernabstand  $d_{\text{SS}}$  und der Valenzschwingung  $\nu_{\text{SS}}$  von Schwefelringen gibt es eindeutigen Zusammenhang [15, 16], der es erlaubt, vorherzusagen, daß die SS-Kernabstände des S<sub>9</sub>-Moleküls im Bereich  $203\text{--}209\text{ pm}$  liegen müssen.

c) Zwischen den Kernabständen  $d_{\text{SS}}$  und den Torsionswinkeln  $\tau_{\text{SSSS}}$  an den entsprechenden Bindungen gibt es ebenfalls einen eindeutigen Zusammenhang [19], der es erlaubt, vorherzusagen, daß das S<sub>9</sub>-Molekül nur Torsionswinkel im Bereich  $70\text{--}130^{\circ}$  aufweisen kann. Mit anderen Worten, planare oder nahezu planare Anordnungen von vier benachbarten Atomen können ausgeschlossen werden. Das S<sub>9</sub>-Molekül kann daher keine Spiegelebene und damit nicht die Symmetrie C<sub>s</sub> besitzen; die einzigen möglichen Punktgruppen sind folglich C<sub>1</sub> oder C<sub>2</sub>. Eine dreizählige Drehachse und damit eine entartete Punktgruppe kann ebenfalls ausgeschlossen werden, da in diesem Falle wegen der Entartungen weniger als sieben SS-Valenzschwingungen beobachtet werden würden.

d) Die totalsymmetrische Ringdeformationschwingung, bei der alle Winkel SSS gleichzeitig und phasengleich deformiert werden, führt bei den Ringen S<sub>6</sub>, S<sub>7</sub>, S<sub>8</sub>, S<sub>10</sub> und S<sub>12</sub> zur intensivsten Raman-Linie im Bereich  $100\text{--}300\text{ cm}^{-1}$ , und die Wellenzahl dieser Linie hängt eindeutig von der Ringgröße ab. Beim S<sub>9</sub> wird diese Schwingung bei  $188$  ( $\alpha$ -S<sub>9</sub>) bzw.  $181\text{ cm}^{-1}$  ( $\beta$ -S<sub>9</sub>) beobachtet, was den Erwartungen entspricht, wie die folgenden Wellenzahlen für die entsprechende Schwingung anderer Schwefelringe zeigen (in  $\text{cm}^{-1}$ ):

S<sub>6</sub>: 265 [20,21], S<sub>7</sub>: 238 [13], S<sub>8</sub>: 219 [22], S<sub>10</sub>: 178 [11], S<sub>12</sub>: 128 [22]

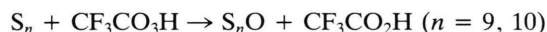
Die geringe Differenz von  $7\text{ cm}^{-1}$  zwischen den Werten für  $\alpha$ - und  $\beta$ -S<sub>9</sub> kann auf unterschiedliche intermolekulare Wechselwirkungen zurückgeführt werden. In ähnlicher Weise wird die entsprechende Raman-Linie z.B. beim S<sub>12</sub>-Molekül von  $128\text{ cm}^{-1}$  im reinen S<sub>12</sub> nach  $117\text{ cm}^{-1}$  im Solvat S<sub>12</sub>·CS<sub>2</sub> [22] verschoben, und beim S<sub>10</sub>-Molekül von  $178\text{ cm}^{-1}$  im reinen S<sub>10</sub> nach  $172\text{ cm}^{-1}$  im Addukt S<sub>6</sub>·S<sub>10</sub> [11].  $\alpha$ - und  $\beta$ -S<sub>9</sub> enthalten danach neungliedrige Ringmoleküle gleicher oder fast gleicher Konformation.

e) Die stärksten Unterschiede zwischen den Spektren von  $\alpha$ - und  $\beta$ -S<sub>9</sub> werden im Bereich der Gitterschwingungen beobachtet ( $<100\text{ cm}^{-1}$ ), wie es bei unterschiedlichen Kristallstrukturen auch zu erwarten ist (vgl. hierzu  $\alpha$ -S<sub>8</sub>/ $\beta$ -S<sub>8</sub> [17, 18] und  $\alpha$ -/ $\beta$ -/ $\gamma$ -/ $\delta$ -S<sub>7</sub> [13]).

f) Insgesamt sind die Raman-Spektren der beiden S<sub>9</sub>-Modifikationen stark verschieden von den Spektren aller anderen bisher untersuchten Schwefelringe S<sub>n</sub> ( $n = 6-8, 10-13, 18, 20$ ) [15, 16], so daß S<sub>9</sub> auf diese Weise identifiziert werden kann. Die S<sub>9</sub>-Spektren sind auch frei von Linien möglicher Verunreinigungen wie S<sub>8</sub> und S<sub>7</sub>.

### 3. Darstellung und Eigenschaften von S<sub>9</sub>O und S<sub>10</sub>O

Bei einer größeren Anzahl von Vorversuchen hatte sich ergeben, daß die Oxidation von S<sub>9</sub> und S<sub>10</sub> mit Trifluorperoxyessigsäure am besten bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  und einem Molverhältnis S<sub>n</sub>:CF<sub>3</sub>CO<sub>3</sub>H = 1:2–3 durchgeführt wird, wobei der Schwefel in CS<sub>2</sub> gelöst vorgelegt und die Persäure als Lösung in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> zutropft wird:



Nach Abtrennen der Säure wurden die Rohprodukte der Reaktionen aus CS<sub>2</sub> (S<sub>9</sub>O) bzw. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (S<sub>10</sub>O) umkristallisiert und waren dann analysenrein (s. u.). Hinweise auf die Bildung von Dioxiden S<sub>n</sub>O<sub>2</sub> ( $n = 9, 10$ ) ergaben sich bei dieser Arbeitsweise nicht.

S<sub>9</sub>O kristallisierte aus CS<sub>2</sub> in verwitternden, aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> in klaren, dunkelgelben kleinen Kristallen, die für eine Röntgenstrukturanalyse aber nicht geeignet waren, so daß die genaue Molekülstruktur bisher nicht bestimmt werden konnte. Beim Erwärmen trüben sich die Kristalle bei  $32\text{ }^{\circ}\text{C}$  und schmelzen unter SO<sub>2</sub>-Entwicklung bei  $33-34\text{ }^{\circ}\text{C}$ . S<sub>9</sub>O löst sich sehr gut in CS<sub>2</sub> ( $>21\text{ g/L}$  bei  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), mäßig in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (*ca.*  $260\text{ mg/L}$  bei  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) und praktisch nicht in *n*-Pentan, *n*-Hexan und Tribrommethan.

Bei  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  zersetzt sich das feste Oxid innerhalb von 2 h vollständig zu SO<sub>2</sub> und einem Polyschwefeloxid (S<sub>n</sub>O)<sub>x</sub> mit  $n > 9$ . Die Zersetzung von S<sub>9</sub>O in CS<sub>2</sub>-Lösung wurde bei  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  infrarotspektroskopisch verfolgt. Die frisch bereitete Lösung zeigte im Bereich  $1000-1350\text{ cm}^{-1}$  nur eine Bande, nämlich die SO-Valenzschwingung des S<sub>9</sub>O bei  $1134\text{ cm}^{-1}$ . Nach 20 min war die Extinktion an dieser Stelle auf etwa die Hälfte abgesunken, d. h. 50% des S<sub>9</sub>O hatten sich zersetzt, und als neue Bande trat die asymmetrische

Valenzschwingung des SO<sub>2</sub>-Moleküls bei  $1336\text{ cm}^{-1}$  auf.

S<sub>10</sub>O kristallisiert aus CS<sub>2</sub> oder CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> in orangefarbenen Brocken, die sich als nicht-einkristallin erwiesen und die beim Erhitzen bei  $51\text{ }^{\circ}\text{C}$  unter SO<sub>2</sub>-Entwicklung schmolzen; die erkaltete Schmelze war in CS<sub>2</sub> größtenteils unlöslich. Bei  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  zersetzt sich festes S<sub>10</sub>O innerhalb von 2 h vollständig zu SO<sub>2</sub>, Polyschwefeloxid (S<sub>n</sub>O)<sub>x</sub> mit  $n > 10$  und wenig S<sub>8</sub>. Nach 24 h bei  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  war auch das Polyschwefeloxid vollständig zu SO<sub>2</sub> und Schwefel (S<sub>8</sub> und S<sub>μ</sub>) zerfallen. S<sub>10</sub>O löst sich mäßig in CS<sub>2</sub>, wenig in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und nicht in *n*-Pentan.

Tab. II. Raman-Spektren von festem S<sub>9</sub>O und S<sub>10</sub>O bei  $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$  (Wellenzahlen in  $\text{cm}^{-1}$ ; relative Intensitäten in Klammern;  $\nu$  = Valenzschwingung;  $\delta$  = Deformationsschwingung;  $\tau$  = Torsionsschwingung).

S <sub>9</sub> O		S <sub>10</sub> O	
1129(7)	$\nu_{\text{SO}}$	1099(2)	$\nu_{\text{SO}}$
1121(24)		1091(12)	
1116(5)		1086(2)	
1113(5)		506(9)	
1105(8)		493(20)	
1101(2)		481(40)	
517(19)	$\nu_{\text{SS}}$	471(30)	$\nu_{\text{SS}}$
514(sh)		466(57)	
502(21)		446(29)	
462(21)		433(12)	
448(25)		415(20)	
425(32)		400(51)	
407(33)	$\delta_{\text{SSO}}$	374(30)	$\delta_{\text{SSO}}$
396(20)		354(41)	
372(28)		302(22)	
350(94)		251(11)	
314(11)		245(sh)	
291(31)		233(18)	
248(28)	$\delta_{\text{SSS}}$	227(11)	$\delta_{\text{SSS}}$
240(100)		211(9)	
211(28)		181(75)	
176(12)		162(34)	
165(53)		144(14)	
139(34)		127(25)	
124(14)	$\delta_{\text{SSS}}, \tau_{\text{SSSS}}$ und Gitter- Schwingungen	110(31)	$\delta_{\text{SSS}}, \tau_{\text{SSSS}}$ und Gitter- schwingungen
119(13)		100(24)	
111(33)		94(17)	
102(19)		72(67)	
93(7)		62(79)	
78(36)		57(100)	
63(15)	$\delta_{\text{SSS}}, \tau_{\text{SSSS}}$ und Gitter- Schwingungen	46(20)	$\delta_{\text{SSS}}, \tau_{\text{SSSS}}$ und Gitter- schwingungen
51(43)		38(9)	
40(41)		29(38)	
31(8)		21(49)	
22(33)			

Die relativen Molekülmassen von  $S_9O$  und  $S_{10}O$  wurden osmometrisch bestimmt (s. u.). Im EI-Massenspektrum (70 eV Elektronenenergie) von  $S_{10}O$  wurden bei einer Proben temperatur von 50 °C nur die Ionen der Zerfallsprodukte  $SO$ ,  $S_2O$  und  $S_n$  ( $n = 1-8$ ), aber kein Molekölion beobachtet. Dieser Befund entspricht den beim  $S_7O$  [4] und beim  $S_8O$  [23] gemachten Erfahrungen.

#### 4. Raman-Spektren von $S_9O$ und $S_{10}O$

In Ermangelung von Einkristallen sind auch beim  $S_9O$  und  $S_{10}O$  die Raman-Spektren die einzige Informationsquelle bezüglich der Konstitution dieser Verbindungen. Die bei -100 °C aufgenommenen Spektren zeigen folgendes (vgl. Tab. II und Abb. 1):

a) Beide Verbindungen sind frei von den jeweiligen Ausgangssubstanzen  $S_9$  bzw.  $S_{10}$ .

b) Der Sauerstoff ist als Sulfoxidgruppe und nicht als brückenbildendes Atom ( $-S-O-S-$ ) vorhanden. Dies folgt aus der Wellenzahl der  $SO$ -Schwingung, die bei Verbindungen mit dem Strukturelement  $-S-\overset{O}{\underset{|}{S}}-S-$  im Bereich 1090–1135  $cm^{-1}$

liegt [24]. Die an den festen Oxiden beobachtete Aufspaltung der  $SO$ -Valenzschwingung in sechs bzw. drei dicht benachbarte Linien kann wie beim  $S_8O$  [27] und  $S_7O$  [3] auf die Schwingungskopplung zwischen den  $SO$ -Gruppen benachbarter Moleküle innerhalb der gleichen Elementarzelle zurückgeführt

werden (Korrelationsfeld-Aufspaltung). Es ist danach wahrscheinlich, daß die Dipolwechselwirkung der  $SO$ -Gruppen dazu führt, daß die Moleküle in der Kristallstruktur derart angeordnet sind, daß diese Dipol-Anziehung maximiert wird.

c) Im Wellenzahlbereich 550–280  $cm^{-1}$  findet man bei homocyclischen Schwefeloxiden sowohl die  $SS$ -Valenzschwingungen als auch die  $SSO$ -Deformationsschwingungen (zwei Stück pro  $O$ -Atom). Daraus folgt, daß beim  $S_9O$  11 und beim  $S_{10}O$  12 Raman-Linien in diesem Bereich zu erwarten sind, da beide Moleküle höchstens die Symmetrie  $C_s$  besitzen können und damit alle Normalschwingungen Raman-aktiv sind. Die gemessenen Spektren stimmen mit dieser Analyse gut überein.

Um die beiden für das Strukturelement  $-S-SO-S-$  charakteristischen  $SSO$ -Deformationsschwingungen in den Spektren von  $S_9O$  und  $S_{10}O$  zu lokalisieren, wurden in Tab. III die Raman-Spektren von insgesamt 11 Verbindungen dieser Art im fraglichen Bereich (400–270  $cm^{-1}$ ) miteinander verglichen. Wie man erkennt, weisen alle Verbindungen eine Linie bei  $370 \pm 10$   $cm^{-1}$  auf, die einer der beiden  $SSO$ -Deformationen zugeordnet werden kann. Die zweite Schwingung dieses Typs ist entweder im Bereich  $287 \pm 15$   $cm^{-1}$  oder in der Region  $340 \pm 15$   $cm^{-1}$  zu vermuten, da alle Substanzen in diesen Gebieten mindestens eine Linie aufweisen. Ein Vergleich mit dem Raman-Spektrum des analogen Thionylchlorids

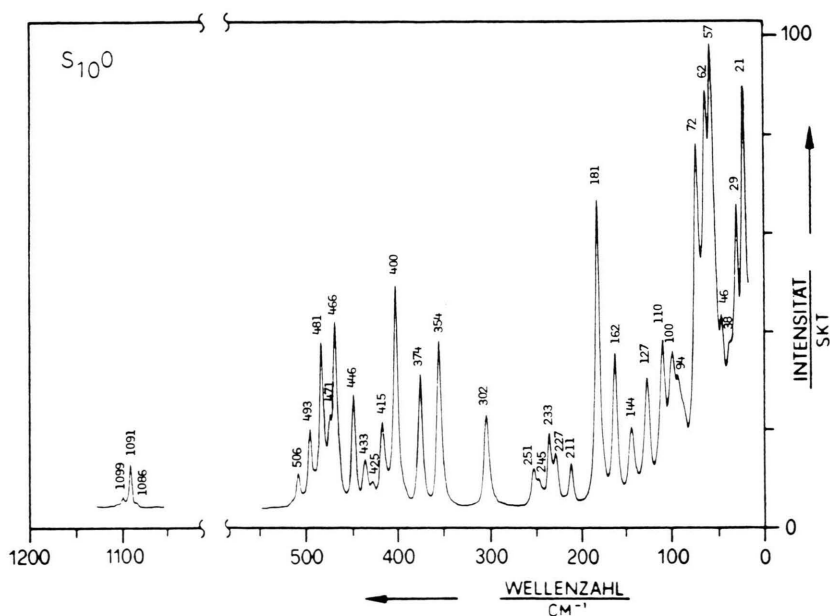


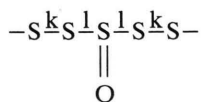
Abb. 1. Raman-Spektrum von festem  $S_{10}O$  bei -100 °C.

Tab. III. Raman-Spektren von Verbindungen mit dem Strukturelement  $-S-SO-S-$  im Bereich  $400-270\text{ cm}^{-1}$ . PSO = Polyschwefeloxid; a = diese Arbeit; Intensitäten: vs = sehr stark, s = stark, m = mittelstark, w = schwach, vw = sehr schwach, sh = Schulter.

Verbindung	Lit.	Wellenzahlen in $\text{cm}^{-1}$
$\alpha\text{-S}_6\text{O}$	[2]	370 w, 341 w, 329 vs, 298 m, 293 w
$\beta\text{-S}_6\text{O}$	[2]	375/371 w, 325 sh, 320 vs, 296 m
$\text{S}_7\text{O}$	[3]	390 w, 372 w-m, 345 m, 325 vs, 292 s, 281 m
$\text{S}_8\text{O}$	[25]	397 m, 381 m, 354 w, 342 m, 302 m
$\text{S}_9\text{O}$	[a]	396 m, 372 m, 350 vs, 314 w, 291 m
$\text{S}_{10}\text{O}$	[a]	400 vs, 378 s, 354 vs, 302 m
$\text{PSO}(\text{S}_9\text{O})$	[a]	378 s, 344 s, 290 m-s
$\text{PSO}(\text{S}_{10}\text{O})$	[a]	371 m, 338 vs, 288 s
$(\text{ClC}_6\text{H}_4\text{S})_2\text{SO}$	[30]	368 m, 351 m, 338 m, 297 s
$(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{S})_2\text{SO}$	[30]	374 m, 345 s, 272 m
$(\text{C}_4\text{H}_9\text{S})_2\text{SO}$	[30]	360 sh, 352 m, 335 w, 302 w

$\text{Cl-SO-Cl}$ , bei dem die  $\text{ClSO}$ -Deformationsschwingungen bei  $344\text{ (a')}$  und  $284\text{ (a'') cm}^{-1}$  beobachtet wurden [29], legt die folgende Zuordnung nahe:  $\delta_{\text{SSO}}(\text{a}') = 370 \pm 10$  und  $\delta_{\text{SSO}}(\text{a'') = } 287 \pm 15\text{ cm}^{-1}$ . Die bei den einzelnen Verbindungen etwas unterschiedlichen Wellenzahlen können durch die unterschiedliche Schwingungskopplung mit den benachbarten  $\text{SS-Valenzschwingungen}$  bedingt sein.

d) Die Oxidation einer Schwefelkette oder eines -ringes zu einem Sulfoxid führt immer zu einer Schwächung der beiden  $\text{SS-Bindungen}$ , die der  $\text{SO-Gruppe}$  benachbart sind (lange Bindungen: l), und gleichzeitig wegen der starken Bindungswechselwirkung zu einer Verkürzung der beiden übernächsten  $\text{SS-Bindungen}$  (kurze B.: k) [26]:



Den kurzen Bindungen entsprechen große Wellenzahlen der entsprechenden Valenzschwingungen [27]. Aus den höchsten Werten beim  $\text{S}_9\text{O}$  ( $517\text{ cm}^{-1}$ ) und beim  $\text{S}_{10}\text{O}$  ( $506\text{ cm}^{-1}$ ) folgt, daß die kürzeste  $\text{SS-Bindung}$  im  $\text{S}_9\text{O}$  *ca.*  $199\text{ pm}$  und im  $\text{S}_{10}\text{O}$  *ca.*  $201\text{ pm}$  lang sein muß. Beim  $\text{S}_8\text{O}$  beträgt der kleinste  $\text{SS-Abstand}$   $200\text{ pm}$  [8]. In analoger Weise ergibt sich aus den niedrigsten Werten der  $\text{SS-Valenzschwingung}$  beim  $\text{S}_9\text{O}$  ( $350\text{ cm}^{-1}$ ) und beim  $\text{S}_{10}\text{O}$  ( $354\text{ cm}^{-1}$ ) der Kernabstand für die längste Bindung zu jeweils  $219\text{ pm}$ . Weitergehende Aussagen über die Molekülgestalt können aus dem Raman-Spektrum nicht abgeleitet werden.

## 5. Raman-Spektren der Polyschwefeloxide

Wird festes  $\text{S}_{10}\text{O}$  bei  $20\text{ }^\circ\text{C}$  für  $2\text{ h}$  gelagert, zersetzt sich das Oxid vollständig zu  $\text{SO}_2$  und einem festen Rückstand, dessen Raman-Spektrum typisch ist für ein polymeres Schwefeloxid der Zusammensetzung  $(\text{S}_n\text{O})_x$ , wobei  $n$  größer als  $10$  sein muß. Folgende Linien wurden beobachtet:  $1130\text{ (w)}$ ,  $502\text{ (sh)}$ ,  $491\text{ (m)}$ ,  $470\text{ (s)}$ ,  $435\text{ (m)}$ ,  $378\text{ (m)}$ ,  $344\text{ (s)}$ ,  $290\text{ (m-s)}$ ,  $245\text{ (vw)}$ ,  $224\text{ (vw)}$ ,  $155\text{ (vw)}\text{ cm}^{-1}$ . Die sehr schwachen Signale bei  $155$  und  $224\text{ cm}^{-1}$  sind auf Spuren von  $\text{S}_8$  zurückzuführen. Die  $\text{SO-Valenzschwingung}$  bei  $1130\text{ cm}^{-1}$  beweist das Strukturelement  $-S-SO-S-$ , und die Linien im Bereich  $505-290\text{ cm}^{-1}$  können sämtlich als  $\text{SS-Valenz- bzw. SSO-Deformationsschwingungen}$  gedeutet werden. Alle Linien sind relativ breit, was für polymere Verbindungen charakteristisch ist.

Bei der Zersetzung von  $\text{S}_9\text{O}$  bei  $20\text{ }^\circ\text{C}$  entsteht ebenfalls ein Polyschwefeloxid (neben  $\text{SO}_2$ ), und zwar mit Raman-Linien bei  $1120\text{ (w, b)}$ ,  $487\text{ (m)}$ ,  $466\text{ (s)}$ ,  $445\text{ (m)}$ ,  $371\text{ (m)}$ ,  $338\text{ (vs)}$  und  $288\text{ (s)}\text{ cm}^{-1}$  (Probentemperatur  $-100\text{ }^\circ\text{C}$ ).

## 6. Diskussion

Die obigen Ergebnisse zeigen, daß es möglich ist, durch Persäureoxidation auch größere Schwefelringe in definierte homocyclische Oxide zu überführen. Die Hoffnung, auf diese Weise eine bei  $20\text{ }^\circ\text{C}$  beständige Verbindung zu erhalten, erfüllte sich allerdings nicht. Dies mag daran liegen, daß die bekannte Instabilität der neun- bzw. zehngliedrigen Schwefelringe [9, 10] durch die Oxidation noch erhöht wird. Die in der Einleitung diskutierte Verdünnung der  $\text{SO-Gruppen}$  mit zahlreichen Schwefelatomen wird offenbar kompensiert durch die Dipolanziehung zwischen diesen Gruppen, die sich in den Raman-Spektren durch die im festen Zustand gegenüber der Lösung in  $\text{CS}_2$  deutlich erniedrigte Wellenzahl der  $\text{SO-Valenzschwingung}$  zu erkennen gibt.

Erstmals wurde jetzt beobachtet, daß bei der Zersetzung von homocyclischen Schwefeloxiden ein polymeres Oxid als Zwischenprodukt entsteht, d. h. die Zersetzung läuft nicht immer über eine einfache  $\text{SO}_2$ -Abspaltung, sondern teilweise findet eine Polymerisation der Ringe statt. Eine derartige Umwandlung eines instabilen Ringes in ein Polymer ist für instabile Schwefelringe  $\text{S}_n$  (ohne Sauerstoff) typisch [28].



Mit der vorliegenden Untersuchung sind nunmehr folgende nicht-polymere Schwefeldioxyde bekannt:

SO, S<sub>2</sub>O, S<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>, SO<sub>4</sub>, S<sub>3</sub>O<sub>9</sub>, S<sub>5</sub>O, S<sub>6</sub>O, S<sub>7</sub>O, S<sub>7</sub>O<sub>2</sub>, S<sub>8</sub>O, S<sub>9</sub>O, S<sub>10</sub>O.

## 7. Experimentelles

Die Lösungsmittel CS<sub>2</sub> und CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurden über Phosphorpentoxid destilliert; zur Trocknung von Diethylether wurde Calciumhydrid verwendet.

### Darstellung von S<sub>9</sub>

Die in [9] angegebene Vorschrift wurde wie folgt modifiziert. Unter Rühren wird zu einer Lösung von 16,9 g ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>TiS<sub>5</sub> (50 mmol) in 600 ml CS<sub>2</sub> bei 0 °C innerhalb von 1 h eine Lösung von 10,0 g S<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub> (50 mmol) [31] in 100 ml CS<sub>2</sub> zugetropft. Nach weiteren 4 h wird filtriert, das Filtrat im Wasserstrahlvakuum auf 120–150 ml eingengt und 12 h auf –50 °C gekühlt, worauf restliches (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub> (ca. 100 mg) zusammen mit ca. 200 mg S<sub>12</sub>·CS<sub>2</sub> auskristallisieren. Nach Filtration und Zugabe von 80 ml Diethylether läßt man 2–3 h bei –50 °C stehen, worauf sich ein gelbes, öliges Gemisch von Schwefelringen (S<sub>x</sub>) abscheidet, von dem dekantiert wird. Nach Zugabe weiterer 80 ml Diethylether zu der Lösung kristallisiert das S<sub>9</sub>-Rohprodukt bei –50 °C aus, das auf einer Glasfritte isoliert, mit Ether gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet wird. Durch Lösen in 1400 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und Abkühlen auf –80 °C erhält man 5,5 g reines  $\alpha$ -S<sub>9</sub> (38% der Theorie) vom Zersetzungspunkt 65–66 °C. Die relative Molmasse wurde osmometrisch in CS<sub>2</sub> zu 290 bestimmt (ber. 288,5). – Reines  $\beta$ -S<sub>9</sub> kristallisierte zufällig aus einer S<sub>9</sub>-Lösung in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei –50 °C, die Trifluoressigsäure enthielt (Mutterlauge der S<sub>9</sub>O-Darstellung, s. u.).

### Oxidationslösung

In 10,7 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> werden 0,44 ml Wasserstoffperoxid (80 Massen-% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) durch Rühren emulgiert und auf 0 °C abgekühlt. Nach Zugabe von 2,9 ml Trifluoressigsäureanhydrid (purum) wird die Mischung unter Rühren auf 20 °C erwärmt und ca. 15 min weiter gerührt, bis keine H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Tröpfchen mehr zu erkennen sind. Diese Lösung enthält 1 mol/l Trifluorperoxoessigsäure, CF<sub>3</sub>CO<sub>3</sub>H.

### Darstellung von S<sub>9</sub>O

Zu 2,0 g S<sub>9</sub> in 100 ml CS<sub>2</sub> wird bei –30 °C innerhalb von 20 min unter Rühren die obige, frisch dargestellte Oxidationslösung zugetropft (Molverhältnis S<sub>9</sub>:CF<sub>3</sub>CO<sub>3</sub>H = 1:2), wobei sich die Mischung gelb

färbt und durch CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H getrübt wird. Nach weiteren 30 min wird auf –80 °C gekühlt und rasch durch ein Überleitungsrohr mit eingeschmolzener Glasfritte von der auskristallisierten Trifluoressigsäure abfiltriert (Feuchtigkeitsausschluß erforderlich). Nach Erwärmung auf –30 °C wird das Filtrat tropfenweise mit 80 ml *n*-Pentan versetzt und 24 h auf –80 °C gekühlt. Das erhaltene S<sub>9</sub>O-Rohprodukt (460 mg) wird bei –30 °C auf einer Glasfritte isoliert und im Ölpumpenvakuum getrocknet (Glasfritte mit Kühlmantel und Umlaufkryomatem). Anschließend wird mit 100 ml CS<sub>2</sub> von 0 °C auf der Glasfritte extrahiert, wobei ein polymeres, unlösliches Produkt zurückbleibt. Das Filtrat wird im Vakuum auf 15–20 ml eingengt und erneut filtriert. Aus der klaren, intensiv gelben Lösung scheidet sich bei –80 °C reines S<sub>9</sub>O (ca. 250 mg) aus (12% der Theorie), das auf einer gekühlten Glasfritte isoliert wird. Molmasse (osmometrisch in CS<sub>2</sub>): 309 (ber.: 304,6); Schwefelgehalt (nach Schöniger): 94,5% (ber.: 94,6%). S<sub>9</sub>O kann bei –80 °C längere Zeit ohne Zersetzung aufbewahrt werden.

### Darstellung von S<sub>10</sub>O

Zu 4,0 g S<sub>10</sub> in 2 l CS<sub>2</sub> werden bei –30 °C innerhalb von 1 h unter Rühren 40,0 ml der obigen Oxidationslösung getropft (Molverhältnis S<sub>10</sub>:CF<sub>3</sub>CO<sub>3</sub>H = 1:3). Nach Abkühlen auf –80 °C für 24 h wird die feste Trifluoressigsäure durch Filtration durch ein gekrümmtes Überleitungsrohr mit eingeschmolzener Glasfritte (D2) abgetrennt und das Filtrat bei –30 °C im Vakuum auf 100 ml eingengt. Nach Filtration wird erneut auf –80 °C gekühlt und nach 48 h das S<sub>10</sub>O-Rohprodukt (1,2 g) auf einer gekühlten Glasfritte bei –30 °C isoliert, mit kaltem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (–30 °C) gewaschen und rasch in möglichst wenig CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (0 °C) gelöst. Nach Filtration wird 24 h lang auf –80 °C gekühlt, wobei 600 mg reines S<sub>10</sub>O auskristallisieren (14% der Theorie). Schwefelgehalt (nach Schöniger): 95,3% (ber.: 95,3%); rel. Molmasse (osmometrisch in CS<sub>2</sub> bei 25 °C): 332 (ber.: 336,6). Bei –80 °C kann S<sub>10</sub>O längere Zeit ohne Zersetzung aufbewahrt werden.

Folgende Meßgeräte wurden eingesetzt: Cary 82 Raman-Spektrometer (Varian) mit Kryptonlaser (647 nm); Knauer-Dampfdruckosmometer; Varian 411 A-Massenspektrometer mit EI-Ionenquelle; Perkin-Elmer Infrarotspektrophotometer 280 B.

Diese Arbeit wurde dankenswerterweise von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Senator für Wirtschaft des Landes Berlin und dem Verband der Chemischen Industrie unterstützt.

- [1] 91. Mitteilung über Schwefelverbindungen; 90. Mitt. siehe R. Steudel, R. Strauss und L. Koch, *Angew. Chem.* **97**, 58 (1985); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24**, 59 (1985).
- [2] R. Steudel und J. Steidel, *Angew. Chem.* **90**, 134 (1978); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **17**, 134 (1978).
- [3] R. Steudel und T. Sandow, *Angew. Chem.* **88**, 854 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed.* **15**, 772 (1976).
- [4] R. Steudel und T. Sandow, *Angew. Chem.* **90**, 644 (1978); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **17**, 611 (1978).
- [5] R. Steudel und J. Latte, *Angew. Chem.* **86**, 648 (1974); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **13**, 603 (1974).
- [6] R. Steudel und T. Sandow, *Inorganic Syntheses* **21**, 172 (1982).
- [7] R. Steudel, R. Reinhardt und T. Sandow, *Angew. Chem.* **89**, 757 (1977); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **16**, 716 (1977).
- [8] P. Luger, H. Bradaczek, R. Steudel und M. Rebsch, *Chem. Ber.* **109**, 180 (1976).
- [9] M. Schmidt und E. Wilhelm, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1970**, 1111.
- [10] M. Schmidt, B. Block, H. D. Block, H. Köpf und E. Wilhelm, *Angew. Chem.* **80**, 660 (1968); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **7**, 632 (1968).
- [11] R. Steudel, J. Steidel, T. Sandow und F. Schuster, *Z. Naturforsch.* **33b**, 1198 (1978).
- [12] R. Steudel, J. Steidel und R. Reinhardt, *Z. Naturforsch.* **38b**, 1548 (1983).
- [13] R. Steudel und F. Schuster, *J. Mol. Struct.* **44**, 143 (1978).
- [14] R. Steudel, J. Steidel, J. Pickardt und F. Schuster, *Z. Naturforsch.* **35b**, 1378 (1980).
- [15] Literaturübersicht: R. Steudel, *Top. Curr. Chem.* **102**, 149 (1982).
- [16] R. Steudel, in A. Müller und B. Krebs (Hrsg.), in *Sulfur – Its Significance for Chemistry, for the Geo-, Bio- and Cosmosphere and Technology*, Elsevier Sci. Publ., Amsterdam–New York 1984, S. 3.
- [17] G. Gautier und M. Debeau, *Spectrochim. Acta* **A30**, 1193 (1974).
- [18] G. Gautier und M. Debeau, *Spectrochim. Acta* **A32**, 1007 (1976).
- [19] R. Steudel, *Z. Naturforsch.* **38b**, 543 (1983).
- [20] L. A. Nimon, V. D. Neff, R. E. Cantley und R. O. Buttlar, *J. Mol. Spectrosc.* **22**, 105 (1967).
- [21] J. Berkowitz, W. A. Chupka, E. Bromels und R. L. Belford, *J. Chem. Phys.* **47**, 4320 (1967).
- [22] R. Steudel und H.-J. Mäusle, *Z. Naturforsch.* **33a**, 951 (1978).
- [23] R. Steudel und M. Rebsch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **413**, 252 (1975); *Angew. Chem.* **84**, 344 (1972), *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **11**, 302 (1972).
- [24] R. Steudel, *Z. Naturforsch.* **25b**, 156 (1970).
- [25] R. Steudel und M. Rebsch, *J. Mol. Spectrosc.* **51**, 334 (1974); R. Steudel und D. F. Eggers, *Spectrochim. Acta* **31A**, 879 (1975).
- [26] R. Steudel, *Angew. Chem.* **87**, 683 (1975), *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **14**, 655 (1975).
- [27] R. Steudel, *Z. Naturforsch.* **30b**, 281 (1975).
- [28] R. Steudel, S. Paßlack-Stephan und G. Holdt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **517**, 7 (1984).
- [29] J. Weidlein, U. Müller und K. Dehnicke, *Schwingungsspektroskopie*, S. 85, Thieme-Verlag, Stuttgart–New York 1982.
- [30] R. Steudel und J. Latte, unveröffentlicht; J. Latte, Dissertation, Technische Universität Berlin, 1975.
- [31] F. Fehér, in G. Brauer (Hrsg.), *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Band 1, S. 381, F. Enke-Verlag, Stuttgart, 1975.